

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08F 255/00, 279/00, C08L 51/00, 51/04, 23/00, 67/00, 69/00, 77/00	A1	(11) 国際公開番号 WO97/21745  (43) 国際公開日 1997年6月19日(19.06.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03591		栗本健二(KURIMOTO, Kenji)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区舞子台二丁目9-30-1219 Hyogo, (JP)
(22) 国際出願日 1996年12月6日(06.12.96)		(74) 代理人 弁理士 萩野 平、外(HAGINO, Taira et al.) 〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo, (JP)
(30) 優先権データ 特願平7/345801 特願平7/350635	JP JP	(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 小澤伸二(OZAWA, Shinji)[JP/JP] 〒604 京都府京都市中京区二条通車屋町東入仁王門町20 Kyoto, (JP) 後藤正興(GOTO, Masaoki)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区塩屋町六丁目31-17 三青荘 Hyogo, (JP) 玉井和彦(TAMAI, Kazuhiko)[JP/JP] 〒655 兵庫県神戸市垂水区舞子台六丁目6-5-30 Hyogo, (JP)		

(54)Title: GRAFTED POLYOLEFIN RESIN AND THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION CONTAINING THE SAME

(54)発明の名称 グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物

## (57) Abstract

A grafted polyolefin resin prepared by grafting (a-1) a polyolefin resin prepared using a single-site catalyst with (a-2) a specific glycidyl compound (a-2a) and/or an unsaturated glycidyl ester (a-2b) or with the above component (a-2) and (a-3) a vinylic monomer in the presence of (a-4) a free radical polymerization initiator; and a resin composition comprising this resin and a thermoplastic resin.

(57) 要約

(a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂に対して、(a-2) 特定のグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエスチルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)、又は前記(a-2)成分及び(a-3)ビニル系单量体を(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグロフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL アルバニア	EE エストニア	LR リベリア	RU ロシア連邦
AM アルメニア	ES スペイン	LS レソト	SD スーダン
AT オーストリア	FI フィンランド	LT リトアニア	SE スウェーデン
AU オーストラリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SG シンガポール
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SI スロヴェニア
BB バルバドス	GB イギリス	MC モナコ	SK スロヴァキア共和国
BE ベルギー	GE グルジア	MD モルドバ	SN セネガル
BF ブルガニア・ファソ	GH ガーナ	MG マダガスカル	SZ スワジ兰ド
BG ブルガリア	GN ギニア	MK マケドニア旧ユーゴスラ	TG チャード
BJ ベナン	GR ギリシャ	VI ヴィア共和国	TG トーゴ
BR ブラジル	HU ハンガリー	ML マリ	TJ タジキスタン
BY ベラルーシ	IE アイルランド	MN モンゴル	TM トルクメニスタン
CA カナダ	IS アイスランド	MR モーリタニア	TR トルコ
CF 中央アフリカ共和国	IT イタリー	MW マラウイ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ--	JP 日本	MX メキシコ	UA ウクライナ
CH スイス	KE ケニア	NE ニジェール	UG ウガンダ
CI コート・ジボアール	KG キルギスタン	NL オランダ	US 米国
CM カメルーン	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NO ノルウェー	UZ ウズベキスタン共和国
CN 中国	KR 大韓民国	NZ ニュー・ジーランド	VN ヴィエトナム
CZ チェコ共和国	KZ カザフスタン	PL ポーランド	YU ユーゴスラビア
DE ドイツ	LI リヒテンシュタイン	PT ポルトガル	
DK デンマーク	LK 斯里蘭カ	RO ルーマニア	

## 明細書

## グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂組成物

## 技術分野

本発明は、グラフト変性ポリオレフィン系樹脂及びこれを含有してなる熱可塑性樹脂  
5 組成物に関する。更に詳しくは、自動車部品、家電部品、工業用部品、スポーツ用品、  
家具類等に好適に用いることができ、流動性、ウェルド特性、耐衝撃特性等の改善を実  
現した樹脂組成物に関する。

## 背景技術

10 ポリオレフィン系樹脂は、優れた機械的性質、化学的性質、物理的性質、成形加工性  
を有し、安価なプラスチック材料として用いられている。この中でも、オレフィン系エ  
ラストマー、例えば、エチレン-プロピレン共重合体あるいはエチレン-プロピレン-  
非共役ジエン共重合体は、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂またはポリカーボネート  
樹脂といった熱可塑性樹脂に配合して、かかる樹脂の軽量化や衝撃特性等の機械的性質  
15 を改善しようとする試みがなされている。しかし、非極性のオレフィン系エラストマー  
は、これら熱可塑性樹脂との相溶性が悪いため、単に両者を配合しても均一に分散せず  
、逆に剛性、耐衝撃性等の機械特性が低下し、意図した諸物性を有する組成物は得られ  
ない。さらに界面接着強度の低下によって、ウェルド特性が著しく損なわれるといった  
欠点がある。

20 そこで、熱可塑性樹脂とオレフィン系エラストマーの相溶性を改良する方法として、  
特公平6-15659号には不飽和エポキシ单量体等で変性したエチレン-プロピレン  
共重合体やエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（グラフト共重合体）をポリ  
エステル樹脂に配合する方法が、特公平6-27254号には該グラフト共重合体をポ  
リカーボネート樹脂に配合する方法が、特公平7-30163号には該グラフト共重合  
25 体をポリエステル樹脂／ポリカーボネート樹脂に配合する方法が開示されている。さら  
に特公平7-42339号にはエポキシ单量体をエチレン-プロピレン共重合体やエチ  
レン-プロピレン-非共役ジエン共重合体に塊状グラフト重合したグラフト共重合体を

ポリエステル樹脂等に配合する方法が開示されている。これらはいずれも熱可塑性樹脂の衝撃特性及びウェルド特性を改善しようと試みたものだが、改善効果は充分とは言い難い。

また、国際特許出願WO 8604076号にはグリシジルメタクリレートで変性した  
5 エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体をポリエステルやポリアミド樹脂に配合  
する方法が、米国特許5349027号には特定のエポキシ単量体で変性したポリオレ  
フィン樹脂をポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂に配合する方  
法が提案されているが、これらは該樹脂組成物のウェルド特性を改善するものではなか  
った。さらに、ポリエステル系樹脂等との反応性を有するグリシジル化合物で変性する  
10 ため、相溶性の向上に反して、樹脂組成物の流動性の低下が起こるという問題もあり改  
善が求められている。

上述した公知のエポキシ変性ポリオレフィン系樹脂は、本願における特殊な製造方法  
により作られたポリオレフィンについての記載はなく、そのため本願の目的とする流動  
性、ウェルド特性、耐衝撃特性等がほとんど改良されていないのが現状である。  
15 一方でメタロセン系触媒や幾何学的に拘束された触媒のような特殊な構造の触媒（シ  
ングルサイト触媒）により製造されたポリオレフィン樹脂を熱可塑性樹脂に配合する方  
法も試みられている。例えば米国特許5416148号にはシングルサイト触媒で製造  
されたエチレン系ポリマーをポリカーボネート樹脂に配合する方法が挙げられているが  
、両樹脂の相溶性は必ずしも充分ではなくウェルド特性の改善にはほど遠いものであっ  
20 た。

従って、本発明は、特定のポリオレフィン系樹脂に、グリシジル基を有する化合物、  
又はグリシジル基を有する化合物及びビニル系単量体を付加させたグラフト変性ポリオ  
レフィン系樹脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる、流動性、ウェルド特性、耐衝撃性を  
バランス良く備えた樹脂組成物を提供するものである。

25

#### 発明の開示

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のポリオレフィン系樹  
脂にグリシジル基を有する化合物、又はグリシジル基を有する化合物及びビニル系単量  
体を、ラジカル開始剤存在下で反応せしめて得られるグラフト変性ポリオレフィン系樹

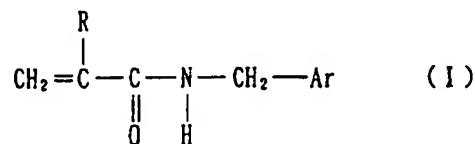
脂及びこれと熱可塑性樹脂からなる樹脂組成物が上記目的を達成できることを見い出し  
、本発明に達した。

即ち、本発明の第1は、

(a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対し

5 て、

(a-2) 下記一般式(I)



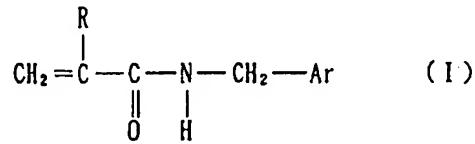
(式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)

10 で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部を(a-2)成分100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を内容とするものである。

本発明の第2は、

15 (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対し  
て、

(a-2) 下記一般式(I)



(式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)  
で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部、及び(a-3)ビニル系单量体1～500重量部を、(a-2)成分と(a-3)成分の合計100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を内容とするものである。

本発明の第3は、

上記本発明第1又は第2の(A) グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量%と、(B) ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂およびポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99～1重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

さらに本発明の第4は、

上記本発明第3の(D) 热可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(C) 未変性ポリオレフィン系樹脂を1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

10 さらに本発明の第5は、

上記本発明の第3又は第4の(D) 热可塑性樹脂組成物100重量部に対して、芳香族ビニル系樹脂を1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

さらにまた、本発明の第6は、

15 上記本発明の第3又は第4又は第5の(D) 热可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(E) フィラーを1～100重量部配合してなる熱可塑性樹脂組成物を内容とするものである。

#### 発明を実施するための最良の形態

20 本発明で用いられる(a-1) ポリオレフィン系樹脂は、シングルサイト触媒を用いて製造されたものである。

シングルサイト触媒とは、特公平4-12283号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭63-280703号公報、特開平3-163088号公報、米国特許第5272236号明

25 紹書に記載されているシクロペンタジエニル或いは置換シクロペンタジエニル等のシクロペンタジエニル骨格を1つ以上有するメタロセン系触媒、及び幾何学的に拘束された触媒等の活性点が均一である触媒である。好ましく使用される金属原子はチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

メタロセン系触媒としては、例えば、シクロペンタジエニルジルコニウムトリクロラ

イド、ペンタメチルシクロ펜타ジエニルジルコニウムトリクロライド、ビス（シクロ  
ペンタジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（シクロ펜타ジエニル）ジルコニ  
ウムモノメチルモノクロライド、ビス（メチルシクロ펜타ジエニル）ジルコニウムジ  
クロライド、ビス（ペンタメチルシクロ펜타ジエニル）ジルコニウムジクロライド、  
5 ビス（エチルシクロ펜타ジエニル）ジルコニウムジクロライド、ビス（シクロ펜タ  
ジエニル）ジルコニウムジアルキル、ビス（シクロ펜타ジエニル）ジルコニウムジフ  
ェニル、ジメチルシリルジシクロ펜타ジエニルジルコニウムジメチル、メチルホスフ  
ィンジシクロ펜타ジエニルジルコニウムジメチルなどのジルコニウム化合物；ビス（  
インデニル）チタンジフェニル、ビス（シクロ펜타ジエニル）チタンジアルキル、ビ  
10 ス（シクロ펜타ジエニル）チタンジフェニル、ビス（メチルシクロ펜타ジエニル）  
チタンジアルキル、ビス（1, 2-ジメチルシクロ펜타ジエニル）チタンジクロライ  
ド、などのチタン化合物；ビス（シクロ펜타ジエニル）ハフニウムジクロライド、ビ  
ス（シクロ펜타ジエニル）ハフニウムジメチル、などのハフニウム化合物が挙げられ  
る。

15 また幾何学的に拘束された触媒としては、例えば、（t-ブチルアミド）（テトラメ  
チル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライ  
ド、（t-ブチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）-1, 2-  
エタンジイルチタンジクロライド、（メチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペ  
ンタジエニル）-1, 2-エタンジイルジルコニウムジクロライド、（メチルアミド）  
20 （テトラメチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）-1, 2-エタンジイルチタンジクロ  
ライド、（エチルアミド）（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）メチレンチ  
タンジクロライド、（t-ブチルアミド）ジベンジル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロペ  
ンタジエニル）シランジルコニウムジベンジル、（ベンジルアミド）ジメチル（テトラ  
メチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）シランチタンジクロライド、（フェニルホスフ  
25 ィド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニル）シランジルコニウムジ  
ベンジル、（t-ブチルアミド）ジメチル（テトラメチル- $\eta^5$ -シクロ펜타ジエニ  
ル）シランチタンジメチルなどが挙げられる。

本発明におけるシングルサイト触媒は助触媒を同時に用いることができる。好ましい  
助触媒としては、有機アルミニウムオキシ化合物またはホウ素系化合物が挙げられる。

さらに好ましくは、メチルアルモキサンまたはトリス（ペンタフルオロフェニル）ボランである。

また上記シングルサイト触媒で製造された（a-1）ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量（M<sub>w</sub>）と数平均分子量（M<sub>n</sub>）の比で表される分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）は  
 5 3.5以下であり、好ましくは1.5～2.5の範囲である。さらに好ましくは1.7～2.3の範囲である。上記範囲を外れると、流動性・成形加工性が悪くなり、さらに機械特性等のバランスも悪くなる傾向がある。この分子量分布は、例えば、通常のゲル・パーセーション・クロマトグラフィー法（G P C）で直接測定することができ、又は、ASTM D-1238に記載されたようにして、190°C/10kgf及び19  
 10 0°C/2.16kgfの条件におけるメルトインデックスの比であるメルトフロー比（I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>）を測定することによって求めることができる。

上記（a-1）ポリオレフィン系樹脂でも好ましいのは、メルトフロー比（I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>）が5.63以上であり、分子量分布（M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>）が下記式（II）

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63 \quad (II)$$

15 で表されることを特徴とするポリオレフィン系樹脂である。I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>値が上記範囲よりも小さい場合には、剪断感応性が低くなり、成形・加工性に問題が生じる。また機械特性等のバランスの点で上記式（II）で表されるメルトフロー比及び分子量分布が好ましい。

20 このように本発明で用いられる（a-1）ポリオレフィン系樹脂は、狭い分子量分布及び高い剪断感応性を有することをも特徴とし、その結果、良好な流動性、成形・加工性、さらには熱可塑性樹脂への良好な分散性を有するグラフト変性ポリオレフィン系樹脂を得ることができる。

（a-1）ポリオレフィン系樹脂の密度は0.95g/cm<sup>3</sup>以下であり、好ましくは0.88g/cm<sup>3</sup>以下である。

25 本発明の（a-1）ポリオレフィン系樹脂を構成するモノマーとしては、炭素数が2～20のα-オレフィン、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、3-メチル-1-ブテン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いら

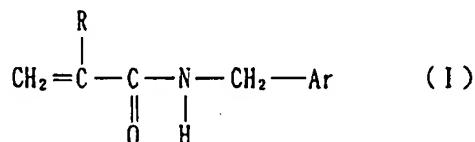
れる。

また、上記 $\alpha$ -オレフィンと共に重合可能なエチレン性不飽和単量体としては、例えばジエン類、エチレン性不飽和ニトリル化合物、不飽和脂肪族及び芳香族ビニル化合物等が挙げられる。

- 5 これらモノマーの組み合わせとして好ましいのは、エチレンと炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体であり、さらに好ましいのは、エチレンと1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である。さらに流動性、成形加工性及び樹脂組成物のウェルド特性等の点から、エチレンと1-オクテンとの共重合体が最も好ましい。
- 10 また(a-1)ポリオレフィン系樹脂として、エチレンと炭素数が3～10の $\alpha$ -オレフィンさらに非共役ジエン類との三元共重合体も好ましく、特にエチレン、プロピレン、非共役ジエンの三元共重合体が好ましい。

本発明で用いられる上記性質を有する(a-1)ポリオレフィン系樹脂としては、例えば、ダウケミカル社から市販されているエチレン-オクテン共重合体(商品名ENG AGE EG 8100、EG 8150又はEG 8200等)等が挙げられ、これらを使用することもできる。

上記(a-1)ポリオレフィン系樹脂を変性するためのグリシジル基を有する化合物(a-2)は本発明の重要な構成要素であり、下記一般式(I)



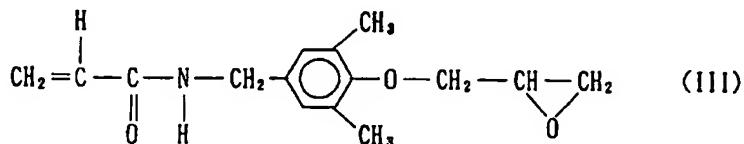
- 20 (式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合したC<sub>6</sub>～C<sub>23</sub>の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子又はメチル基を示す。)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)、一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)と不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)との混合物、又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)が好ましく用いられる。

一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物は、分子内にそれぞれ少なくとも1個のアクリルアミド基とグリシジル基を持つ化合物に由来する。アクリルアミド基

とは、アクリルアミド基の他にメタクリルアミド基も含む。

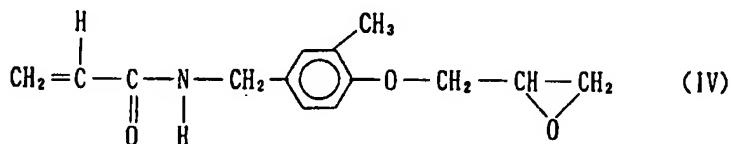
このような化合物は、例えば、特開昭60-130580号に記載されたような方法で製造することができる。即ち、少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素とN-メチロールアクリルアミド又はN-メチロールメタクリルアミドを酸性触媒の存在下に縮合させた後、水酸基をエピハロヒドリンによりグリシジル化することによって目的の化合物が得られる。上記の少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素としては、炭素数6~23のフェノール化合物が用いられる。該フェノール化合物の具体例としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、カルバクロール、チモール、ナフトール、レゾルシン、ヒドロキノン、ピロガロール、フェナントロールなどが挙げられる。なかでもアルキル置換基を有する1価フェノールが好適である。

例えば、出発物質として2, 6-キシレノールとN-メチロールアクリルアミドを用いた場合には、下記構造式(III)



で表される化合物を得ることができる。

また、出発物質としてオルトクレゾールとN-メチロールアクリルアミドを用いた場合には、下記構造式(IV)



で表される化合物を得ることができる。

これらの中でも、構造式(III)で表される化合物が特に好適に用いられる。

本発明で使用される(a-2b)不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物としては、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコニ酸のモノ及びジグリシジルエステル、ブテントリカルボン酸のモノ、ジ及びトリグリシジルエステル、シトラコン酸のモノ及びジグリシジルエステル、エンドーシス-ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2,3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジル

エステル、エンドーシス-ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2-メチル-2, 3-ジカルボン酸のモノ及びジグリシジルエステル、アリルコハク酸のモノ及びジグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸のグリシジルエステル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、コスト及び(5)ポリオレフィン系樹脂へのグラフト重合性等の点からグリシジルメタクリレートが好ましい。

(a-2) 一般式(I)で表される化合物又は不飽和グリシジルエステルの使用量は、(a-1)ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して0.1~30重量部、好ましくは0.5~30重量部である。上記範囲より多い場合は樹脂組成物の機械特性、流動性の低下を招き、少ない場合は樹脂改質効果及び相溶化効果が乏しい。(a-2)成分として、(a-2a)一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物と(a-2b)不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物の混合物を用いる場合の配合割合は、両者の和が0.1~30重量部、好ましくは0.5~30重量部である。

(15) また、この混合物中の(a-2b)不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物の配合割合は、(a-2a)一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物100重量部に対して、1~1000重量部、好ましくは1~500重量部、更に好ましくは10~500重量部である。上記範囲より多い場合は、樹脂組成物の流動性の低下が起き、少ない場合は機械特性などの物性バランスが悪くなる傾向がある(20)。

本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂は、上記(a-1)ポリオレフィン系樹脂、(a-2)グリシジル基を有する化合物から構成されるが、さらに(a-3)成分としてビニル系単量体を添加することができる。この(a-3)ビニル系単量体は、主鎖ポリオレフィン系樹脂の切断あるいは不均一なグラフト重合を防ぐことができ、添加(25)するのが好ましい。

本発明で使用される(a-3)ビニル系単量体としては、例えば芳香族ビニル化合物としては、スチレン、o-メチルスチレン、p-メチルスチレン、m-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、及びジビニルベンゼン等が、炭素数が1~2であるメタクリル酸アルキルエステルとしては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸

エチル、メタクリル酸-i-ブロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸アリル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル及びメタクリル酸ステアリル等が、炭素数が1～22であるアクリル酸アルキルエステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-i-ブロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル及びアクリル酸ステアリル等が、炭素数が1～22であるビニルアルキルエーテルとしては、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニル-n-ブロピルエーテル、ビニル-i-ブロピルエーテル、ビニル-j-ブチルエーテル、ビニル-n-アミルエーテル、ビニル-i-アミルエーテル、ビニル-2-エチルヘキシルエーテル及びビニルオクタデシルエーテル等が、不飽和ニトリル化合物としては、アクリロニトリル、及びメタクリルニトリル等が、不飽和アミノ化合物としては、アクリルアミド、及びメタクリルアミド等が、マレイン酸ジーアルキルエステルとしては、マレイン酸ジ-n-アミルエーテル、マレイン酸ジ-n-ブチルエーテル、マレイン酸ジ-i-アミルエーテル、マレイン酸-i-ブチルエーテル、マレイン酸ジメチルエーテル、マレイン酸ジ-n-ブロピルエーテル、マレイン酸ジーオクチルエーテル及びマレイン酸ジノニルエーテル等が、炭素数が1～8のアリルアルキルエーテルとしては、アリルエチルエーテル及びアリル-n-オクチルエーテル等が、ジエン化合物としては、ジシクロペントジエン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、フェニルプロバジエン、シクロペントジエン、1,5-ノルボルナジエン、1,3-シクロヘキサジエン、1,4-シクロヘキサジエン、1,5-シクロヘキサジエン、及び1,3-シクロオクタジエン等が挙げられ、また、他のビニルモノマーとしてはアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸及び酢酸ビニル等が挙げられる。これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

これらの中でも、コスト、(a-2)一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物及び/又は不飽和グリシジルエーテルからなるグリシジル基を有する化合物との共重合性、及び(a-1)ポリオレフィン系樹脂へのグラフト重合性等の点からスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、酢酸ビニル及びアクリロニトリル、又はこれらの2種以上の混合物が好ましい。

(a-3)ビニル系单量体の配合割合は、(a-1)ポリオレフィン系樹脂100重量部に対して1～500重量部、好ましくは1～200重量部、更に好ましくは1～1

0.0重量部である。上記範囲より多い場合は、ビニル系单量体同士の重合が主体となる傾向がある。

本発明で用いられる(a-4)ラジカル開始剤としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(t-ブチルパーオキシ)バレレート、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジハイドロパーオキサイド、 $\alpha, \alpha'$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3、ベンゾイルパーオキサイド等の有機過酸化物類、あるいは例えば、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[((1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2-フェニルアゾ-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4,4-トリメチルペンタン)、2,2'-アゾビス(2-アセトキシプロパン)、2,2'-アゾビス(2-アセトキシブタン)等のアゾ系化合物が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。また、これらラジカル重合開始剤はグラフト重合条件に応じ、あるいは得られる重合体の分子量、粘度等に応じて所望のものを適宜選択できる。

上記(a-4)ラジカル開始剤の使用量は、(a-2)一般式(I)で表されるグリシル基を有する化合物及び/又は不飽和グリシルエステルからなるグリシル基を有する化合物と(a-3)ビニル系单量体との合計量1.00重量部に対して0.001~1.0重量部であり、好ましくは0.05~3重量部である。上記範囲より多い場合は過度の架橋による増粘あるいは主鎖の切断による分子量の低下が顕著となり、上記範囲より少ない場合は重合が不充分となる。

25 本発明の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂を重合する方法の具体例としては、例えば、(a-1)成分、(a-2)成分、および(a-4)成分を含有する水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)成分を(a-1)成分に含浸させ、(a-2)成分を重合させる方法、または(a-1)成分、(a-2)成分、(a-3)成分、および(a-4)成分を含有する水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2)

成分と(a-3)成分を(a-1)成分に含浸させ、(a-2)成分と(a-3)成分を重合させる方法が挙げられる。

水性懸濁液中の(a-1)成分、(a-2)成分、(a-3)成分および(a-4)成分の割合は、(a-1)成分100重量部に対して、(a-2)成分0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部、(a-3)成分0~500重量部、好ましくは1~500重量部、さらに好ましくは1~100重量部、(a-4)成分が前記(a-2)成分と(a-3)成分との合計100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の範囲である。

上記製造方法において、成分(a-3)ビニル系単量体を添加することは、(a-2)成分が(a-1)成分に対してより均一に含浸、グラフト重合するという点で好ましいが、(a-3)成分の割合が上記範囲よりも多い場合には、ビニル系単量体同士の重合が主体となり、機械物性の低下を招く恐れがある。

また、他の(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の重合方法としては、(a-1)成分、(a-2)成分、および(a-4)成分を混合した後、押出機等の加熱混練装置を用いて溶融混練させることにより、(a-2)成分を(a-1)成分に重合させる方法、または(a-1)成分、(a-2)成分、(a-3)成分、および(a-4)成分を混合した後、押出機等の加熱混練装置を用いて溶融混練させることにより、(a-2)成分と(a-3)成分を(a-1)成分に重合させる方法が挙げられる。

この場合の(a-1)成分、(a-2)成分、(a-3)成分および(a-4)成分の割合は、(a-1)成分100重量部に対して、(a-2)成分0.1~30重量部、好ましくは0.5~25重量部、(a-3)成分0~100重量部、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは1~50重量部、(a-4)成分が前記(a-2)成分と(a-3)成分との合計100重量部に対して0.001~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の範囲である。

この製造方法においても、成分(a-3)ビニル系単量体を添加することで、(a-2)成分が(a-1)成分に対してより均一にグラフト重合するが、(a-3)成分の割合が上記範囲よりも多い場合には、過剰のビニル系単量体が留去してしまい、悪臭の発生や機械物性の低下を招く恐れがある。

本発明で用いられる(B)熱可塑性樹脂の一つであるポリエステル樹脂としては、芳

香族ジカルボン酸あるいはそのエステル形成性誘導体と、ジオールあるいはそのエステル誘導体とを主成分とする縮合反応により得られる重合体ないし共重合体、あるいはラクトンの開環重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

5 上記芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ビス(p-カルボキシフェニル)メタン、アントラセンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、あるいはそれらのエステル形成性誘導体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

10 上記ジオール成分としては、C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>の脂肪族ジオール、即ちエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 8-オクタンジオール、シクロヘキサンジオール等、あるいは分子量400~6000の長鎖グリコール、即ちポリエチレングリコール、ポリ-1, 3-プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等が例示され、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

15 本発明のポリエステル系樹脂としては、具体的にはポリエチレンテレフタート、ポリプロピレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、ポリヘキサメチレンテレフタート、ポリエチレン-2, 6-ナフタート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中で、機械特性、耐熱性、成形性のバランス

20 から、ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタート、又はそれらの混合物が好ましい。

本発明で用いられる(B)熱可塑性樹脂の一つであるポリアミド樹脂は、通常「ナイロン」と呼ばれ、酸アミド結合(-CONH-)を繰り返し単位に持つものであれば特に制限無く用いることができる。具体例としては、脂肪族アミノ酸、ラクタム、ジアミンとジカルボン酸とを主成分とする縮合反応により得られる重合体、あるいは前記脂肪族成分に少量の芳香族成分や他の脂肪族成分が導入された共重合ポリアミド等が挙げられる。

前記脂肪族アミノ酸としては、6-アミノカプロン酸、11-アミノウンデカン酸及び12-アミノドデカン酸等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用い

られる。

また、上記ラクタムとしては、 $\epsilon$ -カプロラクタム及び $\omega$ -ラウロラクタム等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

また、前記ジアミンとしては、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、

5 ウンデカメチレンジアミン及びドデカメチレンジアミン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

前記ジカルボン酸としては、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドекан二酸及びジグリコール酸等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

10 前記ポリアミド樹脂の具体的例としては、ポリカプロラクタム（ナイロン-6）、ポリヘキサメチレンアジパミド（ナイロン-66）、ナイロン-610、ポリテトラメチレンアジパミド（ナイロン-46）、ポリドекサンアミド（ナイロン-12）、ナイロン-9、ナイロン-11等が挙げられる。これらは2種以上の共重合体であってもよく、2種以上の混合物でもよい。

15 本発明で用いられる（B）熱可塑性樹脂の一つであるポリカーボネート樹脂としては、芳香族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族ポリカーボネート系樹脂、脂肪族-芳香族ポリカーボネート樹脂等を挙げることができ、これらの中でも芳香族ポリカーボネート系樹脂が好ましく用いられる。

芳香族ポリカーボネート系樹脂は、一般に、芳香族ジヒドロキシ化合物とカーボネー

20 ト前駆体とを反応せしめて製造される。

上記芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（通称ビスフェノールA）、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロムフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン等のビスフェノール類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等の二価フェノールエーテル類、p, p'-ジヒドロキシジフェニル、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等のジヒドロキシジフェニル類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)サ

25 ロキシ-3-メチルフェニル)エーテル類、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)サルホン等のジヒドロキシジフェニル類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)サ

ルホン等のジヒドロキシアリールサルホン類、レゾルシノール、ヒドロキノン等のジヒドロキシベンゼン類、1, 4-ジヒドロキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、1, 4-ジヒドロキシ-3-メチルベンゼン等のハロ又はアルキル基で置換されたジヒドロキシベンゼン類、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキサイド、ビス(3, 5-ジプロモ-4-ヒドロキシフェニル)スルホキサイド等のジヒドロキシジフェニルサルファイド類及びジヒドロキシジフェニルスルホキサイド類等の化合物を挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。これらの中でも、ビスフェノールAが好適に使用される。

前記カーボネート前駆体としては、例えば、ホスゲン等で代表されるカルボニルハライド類、ジフェニルカーボネート等で代表されるカルボニルエステル類、またはハロホルメート等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

また、この発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、その一部が分岐されていてもよく、例えば、多官能芳香族化合物を2価フェノール及びカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネート樹脂でもよく、さらに直鎖状のポリカーボネットと分岐状のポリカーボネートの混合物でもよい。

多官能芳香族化合物としては、例えば、1, 1, 1-トリ(4-ヒドロキシフェニル)エタン、トリメリト酸無水物、トリメリト酸、トリメリトイルトリクロライド、4-クロロホルミルタル酸無水物、ピロメリト酸、ピロメリト酸二無水物、メリト酸、メリト酸無水物、トリメシン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

成分(A)と成分(B)の配合割合は、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量%と(B)熱可塑性樹脂99～1重量%である。

配合割合が上記範囲から外れると、成分(A)及び成分(B)の特性を合わせ持った樹脂組成物とはならず、実質的にそれぞれ単独の成分となる。

本発明の樹脂組成物には、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂と(B)熱可塑性樹脂との反応性を高める触媒を添加することもできる。

上記触媒としては特に制限はなく、一般にカルボン酸基、水酸基あるいはエステル基とグリシジル基との反応を促進する化合物の中から1種又は2種以上の組み合わせで選

択されるが、好ましくは、第3級アミン、第4級アンモニウム塩等のアミン系化合物、  
フォスフォニウム塩、フォスフィン等のリン系化合物、あるいはイミダゾール類等であ  
り、(B)熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001~2重量部用いられる。

本発明の樹脂組成物の製造方法としては、成分(A)と成分(B)の反応が起こるも  
5 のであれば特に限定されないが、例えば、各原料を混練装置に投入し溶融混練すること  
により好適に製造される。混練装置としては、押出機、バンパリーミキサー、ミル、ニ  
ーダー、加熱ロール等、あるいはこれらを組み合わせて使用することができ、安価に製  
造する方法としては、単軸あるいは多軸の押出機を使用するのが好ましい。

本発明で用いられる(C)未変性ポリオレフィン系樹脂は、エチレン、プロピレン、  
10 1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、イソブテン、ブタジエン、  
イソブレン、クロロブレン、フェニルプロパジエン、シクロペントジエン、1,3-シ  
クロヘキサジエン、1,4-ヘキサジエン、1,3-オクタジエン、1,5-シクロオ  
クタジエン、メチレンノルボルネン、1,5-ノルボルナジエン、エチリデンノルボ  
ネン、 $\alpha$ 、 $\omega$ -非共役ジエン類、酢酸ビニル、アクリル酸エチルのモノマー群から1種  
15 あるいは2種以上の組み合わせで選ばれる単独重合体あるいは共重合体が挙げられ、さ  
らに2種以上の混合物であってもよい。また、(C)未変性ポリオレフィン系樹脂とし  
ては、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造に用いられる(a-1)シング  
ルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂を用いることも含まれる。

この中で好ましく用いられるのは、具体的には、プロピレン単独重合体、プロピレン  
20 -エチレン共重合体、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン  
-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチ  
レン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン  
-アクリル酸エチル共重合体である。

エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体中の非共役ジエンとしては、具体的に  
25 は、ジシクロペントジエン、1,4-ヘキサジエン、1,4-ヘプタジエン、6-メチ  
ル-1,5-ヘプタジエン、1,5-シクロオクタジエン、2,5-ノルボルナジエン  
、2-メチル-2,5-ノルボルナジエン、5-メチリデン-2-ノルボルネン、5-  
エチリデン-2-ノルボルネン、5-n-プロピリデン-2-ノルボルネン、5-イソ  
プロピリデン-2-ノルボルネン、5-n-ブチリデン-2-ノルボルネン、5-イソ

ブチリデン-2-ノルボルネン、メチルテトラヒドロインデン及びリモネン等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

上記(C)未変性ポリオレフィン系樹脂の配合割合は、(A)グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量%と(B)ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99～1重量%からなる(D)熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは2～50重量部である。上記範囲より多い場合は、(B)熱可塑性樹脂との相溶性が低下することから樹脂組成物の機械特性、表面性、流動性等のバランスが悪くなる。

(C)未変性ポリオレフィン系樹脂の配合方法及び配合順序は特に制限はなく、種々の方法、順序をとりうるものである。

配合方法としては、例えば、各原料を混練装置に投入し溶融混練することにより好適に製造される。混練装置としては、押出機、バンパリーミキサー、ミル、ニーダー、加熱ロール等、あるいはこれらを組み合わせて使用することができ、安価に製造する方法としては、単軸あるいは多軸の押出機を使用するのが好ましい。

配合順序としては、例えば、(i)成分(A)、成分(B)及び成分(C)とを前述の混練装置に同時に投入して一括混練する方法、(ii)成分(A)と成分(B)とを同時に押出機に投入した後、成分(C)をバレルの途中から投入して混練する方法、(iii)成分(A)と成分(C)とを同時に押出機に投入した後、成分(B)をバレルの途中から投入して混練する方法、(iv)成分(B)と成分(C)とを同時に押出機に投入した後、成分(A)をバレルの途中から投入して混練する方法、(v)成分(B)と成分(C)とを同時に混練装置に投入した後、これをマスターバッチとして取り出し、該マスターバッチと成分(A)とを混練する方法、(vi)成分(A)と成分(B)からなるマスターバッチと成分(C)とを混練する方法、(vii)成分(A)と成分(C)からなるマスターバッチと成分(B)とを混練する方法、等が挙げられる。

本発明で使用される芳香族ビニル系樹脂としては、ゴム質重合体の存在下又は非存在下に、不飽和芳香族化合物、不飽和シアン化合物、及び不飽和カルボン酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を共重合させたものである。

ゴム質重合体としては、オレフィン系、シリコン系等のゴムも使用可能であるが、ジエンを50重量%以上含むジエン系ゴムあるいはアクリル酸エステル系ゴムが特に好ま

しく、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。ジエン系ゴムとしては、ポリブタジエン、アクリロニトリルーブタジエン共重合体、スチレンブタジエン共重合体、アクリル酸ブチルーブタジエン共重合体等、アクリル酸エステル系ゴムとしては、ポリブチルアクリレートゴム等が例示でき、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

不飽和芳香族化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼン等が、また、不飽和シアン化合物としては、アクリロニトリル、およびメタクリロニトリル等が、また、不飽和カルボン酸エステル化合物としては、メタクリル酸アルキルエステルである、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸- $i$ -プロピル、メタクリル酸- $n$ -ブチル、メタクリル酸- $t$ -ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸アリル、及びメタクリル酸ステアリル等が、アクリル酸アルキルエステルである、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- $i$ -プロピル、アクリル酸- $n$ -ブチル、アクリル酸- $t$ -ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、及びアクリル酸ステアリル等が挙げられる。これらはいずれも単独又は2種以上組み合わせて用いられる。さらにまた、これらと共に重合可能な他の単量体も用いることができる。

芳香族ビニル系樹脂の具体例としては、A B S樹脂、A S樹脂、M A B S樹脂、M B S樹脂、A A S樹脂、A E S樹脂、アクリロニトリルーブタジエンースチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、アクリロニトリルーメチルメタクリレートーブタジエンースチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン- $\alpha$ -メチルスチレン共重合体、H I P S樹脂、メチルメタクリレートースチレン共重合体、スチレン-マレイミド共重合体、スチレン-N-置換マレイミド共重合体、アクリロニトリルーブタジエンースチレン- $\beta$ -イソプロペニルナフタレン共重合体、アクリロニトリルーメチルメタクリレートーブタジエンースチレン- $\alpha$ -メチルスチレン-N-置換マレイミド共重合体、スチレンーブタジエンースチレンブロック共重合体、スチレン-イソプレーンースチレンブロック共重合体、スチレン-エチレンーブテンースチレンブロック共重合体、スチレン-エチレン-プロピレンースチレンブロック共重合体、スチレン-イソブチレンースチレンブロック共重合体、臭素化

-メチルスチレン-イソブチレン共重合体等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられる。

本発明で使用される（E）フィラーとしては、シリカ、タルク、マイカ、ガラス繊維、中性粘土類、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、チタン酸繊維等が例示される。上記フィラーは本発明の（D）樹脂組成物 100 重量部に対して 1～100 重量部、好ましくは 5～50 重量部の割合で、単独もしくは 2 種以上組み合わせて用いられる。上記範囲より多い場合は樹脂組成物の機械特性、成形流動性等のバランスが悪くなり、少ない場合は添加効果が乏しい。

本発明の（A）グラフト変性ポリオレフィン系樹脂又は（D）樹脂組成物には、必要に応じて、難燃剤、顔料、安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、核剤、滑剤等を添加することができる。

10 上記難燃剤としては、テトラプロモビスフェノール A、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、ヘキサプロモベンゼン、トリス(2, 3-ジプロモプロピル)イソシアヌレート、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシエトキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、デカプロモジフェニルオキサイド、臭素化ポリフオスフェート、塩素化ポリフオスフェート、塩素化バラフィン等のハロゲン化難燃剤；  
15 リン酸アンモニウム、トリクロレジルfosfate、トリエチルfosfate、トリスクロロエチルfosfate、トリス(β-クロロエチル)fosfate、トリスジクロロプロピルfosfate、クレジルフェニルfosfate、キシレニルジフェニルfosfate、酸性リン酸エステル、含窒素リン化合物等のリン系難燃剤；赤  
20 リン、酸化錫、三酸化アンチモン、水酸化ジルコニアム、メタほう酸バリウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の無機系難燃剤、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリα-メチルスチレン、臭素化ポリカーボネート、臭素化ポリエボキシ樹脂、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリα-メチルスチレン、塩素化ポリカーボネート、塩素化ポリエボキシ樹脂等の高分子難燃剤が例示される。

上記難燃剤は、本発明の（A）グラフト変性ポリオレフィン系樹脂又は（D）樹脂組成物 100 重量部に対して 1～50 重量部、好ましくは 3～30 重量部の割合で、単独又は 2 種以上組み合わせて用いられる。上記範囲より多い場合は機械特性、成形流動性等のバランスが悪くなり、少ない場合は添加効果が乏しい。

以下、実施例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更実施可能で

ある。

なお、以下の記載において、「部」及び「%」は特に断らない限り、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

(グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造)

### 5 実施例 1

耐圧密閉反応槽において、純水 600 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテノン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比 (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 7.6）1500 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド 93.8 部、グリシジルメタクリリート 93.8 部、スチレン 187.6 部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤（花王株式会社製ラテムル PS：登録商標）0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を 100°C で 1 時間攪拌した後、更に 110°C で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂 (GPO 1) を得た。

### 実施例 2

耐圧密閉反応槽において、純水 600 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG8200 オクテノン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比 (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 7.6）1688 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミド 37.5 部、グリシジルメタクリリート 56.25 部、スチレン 93.8 部、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤（花王株式会社製ラテムル PS：登録商標）0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を 100°C で 1 時間攪拌した後、更に 110°C で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂 (GP)

O 2)を得た。

### 実施例 3

耐圧密閉反応槽において、純水 6 0 0 0 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンーオクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG 8100 オクテノン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 23、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.2、メルトフロー比 (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 10.3）1500 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリラミド 93.8 部、スチレン 281.5 部、1,1-ビス(トープチルパーオキシ) 3.3.5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤（花王株式会社製ラテムル PS：登録商標）0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を 100°C で 1 時間攪拌した後、更に 110°C で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂 (GPO3) を得た。

### 実施例 4

15 耐圧密閉反応槽において、純水 6 0 0 0 部に対して、シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンーオクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG 8200 オクテノン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 8、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比 (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 7.6）1500 部、グリシジルメタクリレート 93.8 部、スチレン 281.5 部、1,1-ビス(トープチルパーオキシ) 3.3.5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及び乳化剤（花王株式会社製ラテムル PS：登録商標）0.945 部を混入し、攪拌混合して水性懸濁液を得た。該水溶液を 100°C で 1 時間攪拌した後、更に 110°C で 3 時間攪拌して重合を完結させた。得られた粒子を水洗し、第 3 リン酸カルシウム、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂 (GPO4) を得た。

### 25 実施例 5

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレンーオクテン共重合体（ダウ社製 ENGAGE EG 8100 オクテノン含有量 24 重量%、ムーニー粘度 23、密度 0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.2、メルトフロー比 (I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>) 10.3）1700 部、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリラミド 93.8 部、スチレン 281.5 部、1,1-ビス(トープチルパーオキシ) 3.3.5-トリメチルシクロヘキサン 4.56 部、第 3 リン酸カルシウム 31.5 部、及びラテムル PS を除去した後、乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂 (GPO5) を得た。

リルアミド37.0部、n-ブチル-4,4-ビス( t-ブチルパーオキシ)バレレート0.5部をドライブレンドした後、2軸押出機に毎時15kgの速度で投入し、シリンダー温度200°Cで溶融混練しペレット化した。該ペレットを45°Cで12時間乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO5)を得た。

### 5 実施例6

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体(ダウ社製ENGAGE EG8200 オクテン含有量24重量%、ムーニー粘度8、密度0.87g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn2.1、メルトフロー比(I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>)7.6)1700部、グリシジルメタクリレート56.0部、ステレン102.5部、及びn-ブチル-4,4-ビス( t-ブチルパーオキシ)バレレート2.5部をドライブレンドした後、2軸押出機に毎時15kgの速度で投入し、シリンダー温度200°Cで溶融混練しペレット化した。該ペレットを45°Cで12時間乾燥してグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO6)を得た。

### 実施例4 8

15 実施例4において、グリシジルメタクリレートの代わりに、N-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)-3,5-ジメチルベンジル]アクリルアミドを用いた以外は実施例4と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO11)を製造した。

### 実施例4 9

20 実施例1において、ポリオレフィン系樹脂としてダウ社製ENGAGE EG8200の代わりに、ダウ社製ENGAGE EG8100を用いた以外は実施例1と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO12)を製造した。

### 比較例1

25 実施例1において、エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体(ヨウ素価12、プロピレン含量24重量%、ジエン成分:エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度26、密度0.87g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn4.9)を用いた以外は実施例1と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO7)を得た。

### 比較例2

実施例1において、エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で

製造しなかったエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（ヨウ素価12.5、プロピレン含量24重量%、ジエン成分：エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度60、密度0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 6.3）を用いた以外は実施例1と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO8）を得た。

### 5 比較例3

実施例4において、エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレン-プロピレン共重合体（プロピレン含量26重量%、ムーニー粘度24、密度0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 5.1）を用いた以外は実施例4と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO9）を得た。

### 10 比較例4

実施例6において、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレン-オクテン共重合体の代わりに、エチレン-プロピレン共重合体（プロピレン含量26重量%、ムーニー粘度24、密度0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 5.1）を用いた以外は実施例6と同様にしてグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO10）を得た。

### 15 比較例5

シングルサイト触媒を用いて製造されたエチレン-オクテン共重合体（ダウ社製 E NGAGE EG 8200 オクテン含有量24重量%、ムーニー粘度8、密度0.87 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 2.1、メルトフロー比（I<sub>10</sub>/I<sub>2</sub>）7.6）をそのまま使用した。

### 20 比較例6

エチレン-オクテン共重合体の代わりに、シングルサイト触媒で製造しなかったエチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体（ヨウ素価12.5、プロピレン含量24重量%、ジエン成分：エチリデンノルボルネン、ムーニー粘度60、密度0.86 g/cm<sup>3</sup>、Mw/Mn 6.3）をそのまま使用した。

### 25 製造例：芳香族ビニル系樹脂（A B S）

攪拌機及び冷却器付きの重合機に、窒素雰囲気下で、水210部、ジオクチルスルホコハク酸ソーダ2部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.5部、エチレンジアミン四酢酸ニソーダ0.01部、硫酸第一鉄0.0025部を仕込み、重合温度65°Cで、ステレン78部、アクリロニトリル22部を重合開始剤のパラメンタンハイド

ロバーオキサイド、連鎖移動剤の t - ドデシルメルカプタンとともに、6 時間かけて連続滴下した。滴下終了後、更に 65 °Cで 2 時間攪拌を続けた後、重合を終了し、芳香族ビニル系樹脂 (AV1) のラテックスを得た。

一方、別途攪拌機及び冷却器付きの重合機に、窒素雰囲気下で、水 240 部、ポリブ  
5 タジエンラテックス 80 部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート 0.2 部、エ  
チレンジアミン四酢酸二ソーダ 0.012 部、硫酸第一鉄 0.003 部を仕込み、重合  
温度 60 °Cで、スチレン 23 部、アクリロニトリル 7 部を、重合開始剤の t - ブチルバ  
ーオキシソプロピルカーボネートとともに、4 時間かけて連続滴下した。滴下終了後  
、更に 60 °Cで 2 時間攪拌を続けた後、重合を終了し、芳香族ビニル系樹脂 (AV2)  
10 のラテックスを得た。

得られた上記 2 種のラテックスを AV1 / AV2 = 3 / 1 の割合で混合し、塩折、脱  
水、乾燥して、芳香族ビニル系樹脂 (ABS) を得た。

(グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の評価)

実施例 1 ~ 6 及び 48 ~ 49、比較例 1 ~ 4 で得られたグラフト変性ポリオレフィン  
15 系樹脂 (GPO1 ~ GPO12) 及び比較例 5、6 の未変性ポリオレフィン樹脂に関して、下記の方法で各種物性を評価した。

(1) キャピラリー溶融粘度：

250 °Cにおけるキャピラリー溶融粘度を測定した。測定装置としては、東洋精機社  
製キャピログラフを用いた。滞留時間 5 分、せん断速度 1216 / sec とした。

20 (2) 成形流動性：

シリンドー温度 200 °C、金型温度 50 °Cにおいて各試料を射出成形機 (東芝株式会  
社 IS80EPN-2A) により射出成形し、成形流動性を評価した。

○：成形流動性に優れる

△：成形流動性にやや劣る

25 ×：成形流動性に劣る

(3) 接着性：

各試料を 2 枚のアルミ基材の間に均一に乗せた後、200 °Cで 5 分間加熱圧縮し、試  
験片を作成した。この試験片を引き剥がし、接着性を評価した。

○：接着性に優れる

△：接着性にやや劣る

×：接着性に劣る

特性評価結果を表1に示した。表1の結果から、本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂は優れた接着性を示し、さらにエポキシ基を有するにも関わらず

5 流動性にも優れていることがわかる。

表 1

			グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の特性		
			溶融粘度 (poise)	成形流動性	接着性
10	実	1 GPO1	2020	○	○
	2 GPO2	1900	○	○	○
	3 GPO3	2800	○	○	○
	施	4 GPO4	1930	○	○
	例	5 GPO5	1820	○	○
	6 GPO6	1880	○	○	○
15	48 GPO11	1910	○	○	○
	49 GPO12	3043	○	○	○
	比	1 GPO7	7110	×	○
	較	2 GPO8	11400	×	○
	例	3 GPO9	3500	△	△
	4 GPO10	3360	△	△	△
20	5 EOC	1515	○	×	×
	6 EPDM	5167	×	×	×

25 (熱可塑性樹脂組成物の製造)

実施例7～15、比較例7～13

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチックス株式会社製 ジュラネックス  
2002：登録商標、表中、PBTと略す。）、上記実施例1～6及び比較例1～4で  
得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリ

オレフィン樹脂、触媒としてテトラブチルfosfoniumプロマイド（アルドリッヂ製、表中、TBPBと略す。）及びガラスファイバー（日本電気硝子株式会社製 EC SO3T-195H/PS：登録商標）を表2に示す割合で混合した後、240°Cに設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎5時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで4時間乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例16～23、比較例14～20

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチックス株式会社製 ジュラネックス102000：登録商標、表中、PBTと略す。）、ポリプロピレン樹脂（三井石油化学株式会社製 ハイポールJ900：登録商標）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルfosfoniumプロマイド（アルドリッヂ製、表中、TBPBと略す。）を表3に示す割合で混合した後、240°Cに設定した1545mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで4時間乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例24～31、比較例21～26

ナイロン-6樹脂（宇部興産株式会社製 UBE1013B）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂（GPO1～GPO10）又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルfosfoniumプロマイド（アルドリッヂ製、表中、TBPBと略す。）を表4に示す割合で混合した後、250°Cに設定した45mmの2軸押出機（日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標）に毎時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

実施例32～39、比較例27～32

ポリブチレンテレフタレート樹脂（ポリプラスチックス株式会社製 ジュラネックス

800FP：登録商標、表中、PBTと略す。）、ナイロン-66樹脂（宇部興産株式会社製 UBE 2020B）、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO1～GPO10)又は未変性ポリオレフィン樹脂、及び触媒としてテトラブチルfosfoniumプロマイド(アルドリッヂ製、表中、TBPBと略す。)を表5に示す割合で混合した後、250°Cに設定した45mmの2軸押出機(日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標)に毎時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

#### 実施例40～47、比較例31～36

10 ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製 パンライトL-1250：登録商標)、上記実施例1～6及び比較例1～4で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO1～GPO10)又は未変性ポリオレフィン樹脂を表6に示す割合で混合した後、280°Cに設定した45mmの2軸押出機(日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標)に毎時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

#### 実施例50～52、比較例37～40

20 ポリカーボネート樹脂(出光石油化学株式会社製、タフロンA2200：登録商標)、上記実施例48及び49で得られたグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO11～GPO12)又は未変性ポリオレフィン系樹脂、及び上記製造例で得られた芳香族ビニル系樹脂(ABS)を表7に示す割合で混合した後、240°Cに設定した45mmの2軸押出機(日本製鋼所株式会社 TEX44SS：登録商標)に毎時15kgの速度で供給し、スクリュー回転数100rpmにて溶融混練した。押出物を水で冷却しペレット化した後、120°Cで12時間減圧乾燥することにより樹脂組成物を製造した。

#### 25 (熱可塑性樹脂組成物の評価)

(1) 引張破断伸び：実施例7～23、比較例7～20で得られた樹脂組成物をシリンダー温度240°C、金型温度50°Cに設定し、また実施例24～39、比較例21～32で得られた樹脂組成物をシリンダー温度250°C、金型温度60°Cに設定し、また実施例40～47、比較例31～36で得られた樹脂組成物をシリンダー温度280°C、

金型温度 80°C にそれぞれ設定し、射出成形機（東芝株式会社 IS80EPN-2A）により射出成形し、ダンベルを作成した。この試験片について、ASTM D638 に定められる方法に準じ、23°Cでの引張破断伸びを評価した。

(2) ウェルド破断伸び：上記射出成形条件において、ウェルド部を有するダンベル試験片を作成した。この試験片について、ASTM D638 に定められる方法に準じ、23°Cでのウェルド引張破断伸びを評価した。

(3) アイゾット衝撃強度：上記射出成形条件において、厚さ 1/4 インチ及び 1/8 インチのアイゾットバーを作成した。実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、シリンダー温度 250°C、金型温度 70°C に設定し、試験片を作成した。また実施例 7～39 及び 50～52、比較例 7～32 及び 37～40 で得られた樹脂組成物（表 2～表 5、表 7）については、1/4 インチバーを用い、また実施例 40～47、比較例 31～36 で得られた樹脂組成物（表 6）については、1/4 及び 1/8 インチバーを用いて、ASTM D256 に定められる方法に準じ、23°C 及び -30°C での V ノッチ付アイゾット衝撃強度を評価した。尚、実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、23°C でのアイゾット衝撃強度を評価した。

(4) キャピラリー溶融粘度：実施例 7～23、比較例 7～20 で得られた樹脂組成物（表 2、表 3）について、東洋精機社製キャピログラフを用いて、250°C におけるキャピラリー溶融粘度を測定した。この際、滞留時間 5 分、剪断速度 1216 s e c<sup>-1</sup> の条件で測定を行った。

(5) 成形流動性：上記射出成形条件において、3 mm 厚みの角形スパイラルを射出成形し、その長さ (mm) で成形流動性を評価した。尚、実施例 50～52、比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 7）については、3 mm 厚みの蚊取り線香状スパイラルを用いて流動性を評価した。

(6) 表面剥離性：上記射出成形条件において、ピングート径 0.8 mm、厚み 2 mm の金型にて試験片を作製した。実施例 16～23 及び実施例 50～52、比較例 14～20 及び比較例 37～40 で得られた樹脂組成物（表 3 及び表 7）について、JIS-K 5400（塗料）に記載された碁盤目試験法に準じて表面剥離性を評価した。尚、表面剥離性の評価基準は以下の通りである。

◎：基盤目総数 100 個中、テスト後に残った基盤目の数が 96 以上。

○：基盤目総数 100 個中、テスト後に残った基盤目の数が 91 ~ 95。

△：基盤目総数 100 個中、テスト後に残った基盤目の数が 86 ~ 90。

×：基盤目総数 100 個中、テスト後に残った基盤目の数が 85 以下。

5 (7) 耐ヒートショック性：上記射出成形条件において、厚み 1 mm の金型を用いてウェルド部を有する試験片を作製した。実施例 7 ~ 15、比較例 7 ~ 13 で得られた樹脂組成物（表 2）について、140 °C で 2 時間アニール処理した後、-30 °C 及び 140 °C の各温度でのヒートサイクルを 50 回行った。50 サイクル終了時点で、試験片総数 10 個中、ウェルド部に割れが生じたものの個数から耐ヒートショック性を評価した。

10 評価基準は以下の通りである。

○：試験片総数 10 個中、ウェルド部での割れが発生した数が 2 以下。

△：試験片総数 10 個中、ウェルド部での割れが発生した数が 3 ~ 5。

×：試験片総数 10 個中、ウェルド部での割れが発生した数が 6 以上。

特性評価結果を表 2 ~ 表 7 に示した。

(以下余白)

表2

		組成物の配合割合					樹脂組成物の特性						
		PBT	GPO	TPB	GF	引張破断伸び (%)	7177°C引張強度 (kg/cm²)	40°C+溶融粘度 (poise)	成形流動性 (mm)	耐ヒヤ 性			
実 例	7	95	5	GP01	0. 1 0	-	3 4. 7	5 2. 1	1 0. 2	6. 1	2 0 8 0	1 2 3	O
		8	90	10	GP01	0. 0 9	-	1 0 5. 3	1 3 8. 7	1 5. 1	7. 8	2 5 0 0	1 0 4
実 例	9	60	10	GP01	0. 0 6	3 0	5. 6	4. 2	1 4. 9	1 2. 7	2 6 2 0	7 8	O
		10	95	5	GP02	0. 1 0	-	3 0. 4	5 3. 9	9. 3	5. 9	1 8 5 3	1 4 0
実 例	11	90	10	GP02	0. 0 9	-	8 2. 6	1 0 5. 2	1 3. 4	7. 5	1 9 1 0	1 3 7	O
		12	90	10	GP03	0. 0 9	-	4 4. 7	9 2. 1	1 6. 2	8. 0	2 6 2 0	1 0 5
実 例	13	90	10	GP04	0. 0 9	-	3 8. 0	6 3. 2	1 2. 0	7. 4	2 5 4 0	1 0 0	O
		14	90	10	GP05	0. 0 9	-	4 0. 2	7 5. 9	1 4. 3	7. 8	2 4 7 0	1 1 9
実 例	15	90	10	GP06	0. 0 9	-	3 5. 7	5 2. 9	1 1. 1	7. 0	2 3 3 3	1 1 5	O
		7	90	10	(EOC)	-	-	7 8. 9	8. 2	7. 0	4. 1	1 8 0 0	1 3 8
比較	8	90	10	(EPDM)	-	-	3 2. 5	2. 9	6. 6	3. 9	2 0 3 0	1 4 0	x
		9	90	10	GP07	0. 0 9	-	6 5. 3	3. 6	1 2. 1	6. 8	2 8 7 0	9 3
実 例	10	90	10	GP08	0. 0 9	-	1 2. 7	2 0. 1	6. 3	4. 2	3 1 0 8	8 4	O
		11	60	10	GP08	0. 0 6	3 0	3. 2	2. 6	1 1. 2	9. 8	3 2 0 0	5 9
実 例	12	90	10	GP09	0. 0 9	-	2 1. 0	5. 4	1 2. 5	7. 3	2 5 2 0	9 5	x
		13	90	10	GP010	0. 0 9	-	1 6. 2	4. 8	1 0. 3	4. 7	2 6 7 0	9 0

EOC:未変性エチレン共重合体(アケ社製 EG8200)

EPDM:未変性エチレン-1,4-丁二烯-非変性ジソブタノン共重合体(日本化成 TER4033)

表3

	組成物の配合割合				樹脂樹脂成物の特性						
	PBT	PP	GPO	TBPB	引張破断伸び(%)			ナット-溶融粘度 ナット-部材 (poise)		成形流動性 (mm)	表面 剥離性
					ナット-部無	ナット-部有	(mm)				
火 施 例	1.6	7.0	2.0	1.0 GP01	0.07	24.6	7.0	1230	211	◎	
	1.7	7.0	1.5	1.5 GP01	0.07	38.5	10.4	1321	196	◎	
	1.8	7.0	2.0	1.0 GP02	0.07	20.2	8.0	1176	236	◎	
	1.9	7.0	1.5	1.5 GP02	0.07	36.0	10.2	1236	215	◎	
	2.0	7.0	1.5	1.5 GP03	0.07	32.3	8.6	1304	199	◎	
	2.1	7.0	1.5	1.5 GP04	0.07	29.3	9.6	1266	205	○	
	2.2	7.0	1.5	1.5 GP05	0.07	22.0	9.7	1270	202	◎	
	2.3	7.0	1.5	1.5 GP06	0.07	27.3	7.2	1289	211	○	
	1.4	7.0	3.0	-	-	1.2	1.0	1140	218	x	
	1.5	7.0	1.5	1.5 (EOC)	-	5.2	1.5	1203	210	x	
比 較 例	1.6	7.0	1.5	1.5 (EPDM)	-	3.4	1.2	1352	192	x	
	1.7	7.0	1.5	1.5 GP07	0.07	33.4	2.3	1765	155	x	
	1.8	7.0	1.5	1.5 GP08	0.07	2.9	2.5	1526	168	x	
	1.9	7.0	1.5	1.5 GP09	0.07	20.4	1.8	1512	170	x	
	2.0	7.0	1.5	1.5 GP010	0.07	18.0	1.5	1390	200	x	

EOC:未変性エチレン-オクタノン共重合体 (ナット EG8200)

EPDM:未変性エチレン-オクタノン-非共役シラン共重合体 (ナット社製 TER4033)

表4

	組成物の配合割合			樹脂組成物の特性					
	Ny 6	GPO	種別	TBPB	引張強度伸び (%) 71.4%部無	71.4%部有	23°C	-30°C	成形流动性 (mm)
実 施 例	2.4	9.5	5 GPO1	0. 1.0	45. 4	32. 0	7. 3	4. 2	16.8
	2.5	9.0	1.0 GPO1	0. 0.9	56. 3	29. 3	10. 0	5. 2	14.9
	2.6	9.5	5 GPO2	0. 1.0	40. 5	29. 6	7. 4	4. 9	18.9
	2.7	9.0	1.0 GPO2	0. 0.9	81. 2	30. 5	10. 9	3. 8	17.5
	2.8	9.0	1.0 GPO3	0. 0.9	58. 5	28. 8	9. 9	3. 4	15.3
	2.9	9.0	1.0 GPO4	0. 0.9	45. 4	31. 8	8. 7	4. 7	15.4
比 較 例	3.0	9.0	1.0 GPO5	0. 0.9	43. 2	25. 5	8. 5	3. 3	16.8
	3.1	9.0	1.0 GPO6	0. 0.9	40. 1	29. 0	7. 9	4. 2	16.5
	2.1	9.0	1.0 (EOC)	—	39. 5	3. 5	4. 9	2. 6	17.2
	2.2	9.0	1.0 (EPDM)	—	13. 2	2. 5	4. 1	3. 6	17.6
比 較 例	2.3	9.0	1.0 GPO7	0. 0.9	40. 4	4. 4	7. 4	3. 9	12.1
	2.4	9.0	1.0 GPO8	0. 0.9	18. 4	15. 9	3. 7	3. 2	12.7
	2.5	9.0	1.0 GPO9	0. 0.9	23. 2	6. 8	7. 3	3. 6	13.5
	2.6	9.0	1.0 GPO10	0. 0.9	22. 7	5. 3	6. 1	3. 9	14.5

EOC : エチレン共重合体 (アクリル酸 EG200)

EPDM : エチレン-オレフィン共重合体 (1,4-ブタジエン TER4033)

表 5

	PBT	NY 66	GPO	種別	TBPB	引張破断伸び (%)			樹脂組成物の特性		
						引張破断伸び (%) ケイ素部無	引張破断伸び (%) ケイ素部有	74°C, 表面強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	23°C	-30°C	成形流動性 (mm)
実 施 例	3.2	7.0	3.0	5	GPO1	0. 0 7	1. 0 . 2	5. 3	8. 0	3. 4	1. 1 5
	3.3	7.0	3.0	1.0	GPO1	0. 0 7	1. 2 . 8	8. 4	1. 2 . 3	4. 9	9. 4
	3.4	7.0	3.0	5	GPO2	0. 0 7	1. 1 . 6	6. 4	7. 7	3. 6	1. 2 8
	3.5	7.0	3.0	1.0	GPO2	0. 0 7	1. 2 . 4	8. 7	1. 1 . 2	5. 2	1. 2 0
	3.6	7.0	3.0	1.0	GPO3	0. 0 7	1. 2 . 0	8. 3	1. 1 . 6	5. 3	9. 1
	3.7	7.0	3.0	1.0	GPO4	0. 0 7	1. 1 . 9	8. 0	1. 2 . 0	5. 0	9. 2
	3.8	7.0	3.0	1.0	GPO5	0. 0 7	1. 1 . 0	7. 2	1. 0 . 8	5. 0	1. 2 2
	3.9	7.0	3.0	1.0	GPO6	0. 0 7	1. 1 . 2	7. 8	1. 1 . 8	5. 2	1. 0 6
	2.7	7.0	3.0	1.0	(EOC)	—	7. 0	1. 8	4. 1	1. 8	1. 2 5
	2.8	7.0	3.0	1.0	(EPDM)	—	8. 3	1. 3	3. 0	2. 0	1. 2 0
比 較 例	2.9	7.0	3.0	1.0	GPO7	0. 0 7	1. 1 . 4	2. 1	9. 0	4. 5	8. 5
	3.0	7.0	3.0	1.0	GPO8	0. 0 7	9. 3	4. 5	6. 5	3. 7	7. 6
	3.1	7.0	3.0	1.0	GPO9	0. 0 7	1. 1 . 3	3. 5	9. 2	4. 2	8. 4
	3.2	7.0	3.0	1.0	GPO10	0. 0 7	1. 0 . 1	3. 6	8. 4	2. 9	9. 2

EOC : エチレン-オレイン酸三合体 (アリルヒドリド EG8200)

EPDM : エチレン-オレイン酸共重合体 (アリルヒドリド TER4033)

表6

	組成物の配合割合			樹脂組成物の特性								
	PC	GPO	種別	TBPB	引張破断伸び(%)	717°扭转強度(kg/cm <sup>2</sup> )			成形流動性 (mm)			
						23°C	1/447#	1/847#	-30°C	1/447#		
実 施	4.0	95	5	GPO1	-	81.2	50.2	64.1	66.0	25.6	39.3	14.3
	4.1	90	10	GPO1	-	102.7	87.8	69.8	70.7	34.3	53.5	12.2
	4.2	95	5	GPO2	-	69.3	47.5	60.6	63.1	26.1	44.9	15.5
	4.3	90	10	GPO2	-	105.1	100.2	69.3	71.3	30.9	51.5	13.8
	4.4	90	10	GPO3	-	98.9	75.9	62.0	64.2	24.9	50.7	11.5
例	4.5	90	10	GPO4	-	97.6	80.4	66.8	69.3	22.6	41.3	12.1
	4.6	90	10	GPO5	-	80.2	62.4	58.8	61.9	21.8	47.2	12.0
	4.7	90	10	GPO6	-	81.3	60.3	59.2	70.1	22.0	42.5	12.4
	3.1	90	10	(EOC)	-	104.9	24.3	19.0	32.2	8.0	13.4	14.8
比 較	3.2	90	10	(EPDM)	-	59.1	9.7	16.1	29.3	8.8	12.6	13.0
	3.3	90	10	GPO7	-	69.3	10.3	45.0	46.4	25.0	40.9	10.9
例	3.4	90	10	GPO8	-	53.5	32.5	30.1	40.7	19.1	20.9	8.2
	3.5	90	10	GPO9	-	104.0	28.8	50.3	54.5	25.6	44.3	10.6
	3.6	90	10	GPO10	-	88.7	23.1	46.9	49.8	23.0	18.7	11.0

EOC:エチレン-イソブチル共重合体 (アグリ社製 EG8200)  
 EPDM:エチレン-アクリル酸-非共役シラン共重合体 (日本特殊陶業 TER4033)

表 7

		組成物の配合割合				樹脂組成物の特性		
		P C	A B S	G P O 種別	T B P B	7イント 衝撃強度 (kg · cm/cm)	表面剥離性	成形流動性 (mm)
実 施 例	50	5 0	5 0	5 GPO11	—	7 0. 3	◎	6 3 9
	51	6 0	4 0	1 0 GPO11	—	6 3. 8	◎	6 2 4
	52	6 0	4 0	5 GPO12	—	6 1. 0	◎	6 1 8
比 較 例	37	5 0	5 0	—	—	5 5. 0	×	5 5 8
	38	6 0	4 0	—	—	5 3. 8	×	5 5 1
	39	5 0	5 0	5 EOC	—	5 4. 7	×	5 8 0
	40	6 0	4 0	1 0 EPDM	—	5 3. 5	×	5 5 4

EOC : 未変性エチレンーオクテン共重合体 (ダウ社製EG8100)

EDPM : 未変性エチレンープロピレンー非共役ジエン共重合体 (エニケム社製TER4033)

(以下余白)

表2の結果から、実施例7～15で得られた本発明の樹脂組成物は、ウェルド部の有無に係わらず、極めて高い引張破断伸びを示し、アイソット衝撃強度、流動性も良好である。さらに耐ヒートショック性にも優れていることが分かる。一方、比較例7、8ではグリシジル基を有する化合物で変性していないためポリブチレンテレフタレートとの相溶性に乏しくウェルド特性、耐ヒートショック性が改善されない。また比較例9～13ではウェルド特性、流動性あるいは耐ヒートショック性に問題がある。したがって本発明の樹脂組成物は、ウェルド特性、衝撃特性、流動性、さらには耐ヒートショック性といった物性バランスに優れていることが明らかである。

表3の結果から、実施例16～23で得られた本発明の樹脂組成物は、未変性のポリオレフィン系樹脂であるポリプロピレンを配合しても、ウェルド特性に優れ、流動性も良好である。また表面剥離性にも優れることから、本発明のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂(GPO1～GPO6)は樹脂組成物の相溶性を向上させる相溶化剤としての働きが顕著であることが分かる。一方比較例では、元来相溶性の乏しいポリブチレンテレフタレート樹脂とポリプロピレン樹脂の相溶性を改善することはできず、ウェルド特性及び表面剥離性共に悪くなっている。

表4の結果から、実施例24～31で得られた本発明の樹脂組成物は、特にウェルド特性に優れ、さらに衝撃特性及び流動性も良好であることが分かる。比較例ではウェルド特性の改善効果が現れなかった。

表5の結果から、実施例32～39で得られた本発明の樹脂組成物は、本来相溶性の良好でないポリエステルとポリアミドを配合した場合でもウェルド特性、衝撃特性及び流動性が良好であることが分かる。特に優れたウェルド特性と流動性は顕著である。比較例では両樹脂間の相溶性を改善する効果が乏しいためウェルド特性が悪くなっている。

表6の結果から、実施例40～47で得られた本発明の樹脂組成物は、ウェルド特性、衝撃特性及び流動性に優れていることが明らかである。特に、ポリカーボネート樹脂で問題となる衝撃強度の厚み依存性が小さく、本発明の樹脂組成物は肉厚部品等にも適している。一方比較例では、衝撃強度の厚み依存性が大きくウェルド特性も劣っている。

表7の結果から、実施例50～52で得られた本発明の樹脂組成物は、表面剥離性が

大幅に改善されており、さらに耐衝撃性及び成形流動性も良好である。一方比較例では、ポリカーボネート樹脂と芳香族ビニル系樹脂の相溶性が不十分であるため表面剥離が激しく、耐衝撃性や成形流動性も悪い。

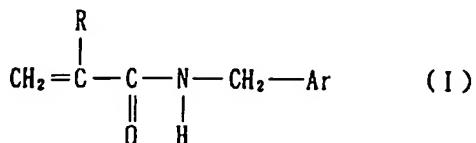
## 5 産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明による樹脂組成物は、流動性、ウェルド特性が大幅に改善され、さらに耐衝撃性もバランス良く備えている。このような本発明の樹脂組成物は、各種エンジニアプラスチック、特に自動車部品、家電部品、工業用部品、スポーツ用品、家具類等に有用である。

## 請求の範囲

1. (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、

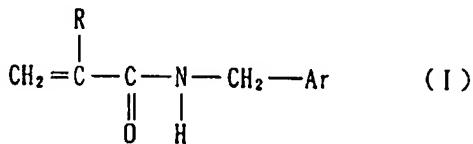
(a-2) 下記一般式(I)



5 (式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)  
で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部を(a-2)成分100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

2. (a-1) シングルサイト触媒で製造されたポリオレフィン系樹脂100重量部に対して、

(a-2) 下記一般式(I)



15 (式中、Arは少なくとも1個のグリシジルオキシ基と結合した炭素数6～23の芳香族炭化水素基を示し、Rは水素原子またはメチル基を示す。)  
で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)及び/又は不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)0.1～30重量部、および(a-3)ビニル系単量体1～500重量部を、(a-2)成分と(a-3)成分の合計100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4)ラジカル開始剤の存在下で重合させてなるグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

3. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比で表される分子量分布(Mw/Mn)が3.5以下であることを特徴とする

請求の範囲第1又は2項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

4. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) の比で表される分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が1.5~2.5の範囲にあることを特徴とする請求の範囲第3項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

5 5. (a-1) ポリオレフィン系樹脂のメルトフロー比 ( $I_{10}/I_2$ ) が5.63以上であり、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) が下記式 (II)

$$M_w/M_n \leq (I_{10}/I_2) - 4.63 \quad (\text{II})$$

で表されることを特徴とする請求の範囲第1~4項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

10 6. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の密度が、0.95 g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求の範囲第1~5項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

7. (a-1) ポリオレフィン系樹脂の密度が、0.88 g/cm<sup>3</sup>以下であることを特徴とする請求の範囲第6項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

15 8. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求の範囲第1~7項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

9. (a-1) ポリオレフィン系樹脂中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有率が0.1~5.0重量%である請求の範囲第8項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

10 10. (a-1) ポリオレフィン系樹脂中の $\alpha$ -オレフィン単位の含有率が2.0~3.5重量%である請求の範囲第9項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

11. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと、プロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテンからなる群から選ばれる少なくとも1種の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である請求の範囲第8~10項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

25 12. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと1-オクテンとの共重合体である請求の範囲第11項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

13. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレンと炭素数が3~10の $\alpha$ -オレフィンさらに非共役ジエンとの三元共重合体である請求の範囲第1~7項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

14. (a-1) ポリオレフィン系樹脂が、エチレン、プロピレンさらに非共役ジエニンとの三元共重合体である請求の範囲第13項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

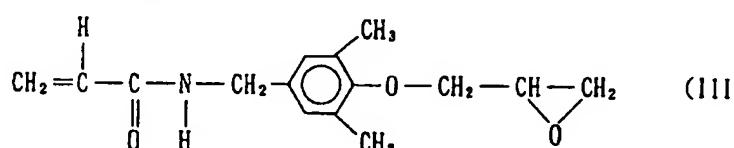
15. シングルサイト触媒がシクロペンタジエニル骨格を1つ以上有する配位子を含む金属錯体及び助触媒からなる1種以上の触媒組成物であることを特徴とする請求の範囲第1～14項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

16. 金属錯体がチタン、ジルコニウム、ハフニウムから選ばれる金属原子を含有する請求の範囲第15項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

17. 助触媒が有機アルミニウムオキシ化合物又はホウ素系化合物である請求の範囲第15項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

18. 助触媒がメチルアルモキサン又はトリス(ペントフルオロフェニル)ボランである請求の範囲第17項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

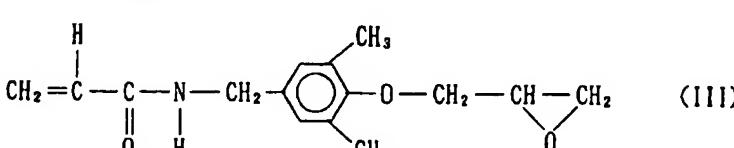
19. (a-2) 成分の一般式(I)で表されるグリシジル基を有する化合物(a-2a)が下記構造式(III)

15 

で表される化合物である請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

20. (a-2) 成分の不飽和グリシジルエステルからなるグリシジル基を有する化合物(a-2b)がグリシジルメタクリレートである請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

21. (a-2) 成分が下記構造式(III)



で表される化合物100重量部に対してグリシジルメタクリレート1～1000重量部含有する混合物である請求の範囲第1～18項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

22. (a-3) ビニル系单量体が、芳香族系ビニル化合物、アルキル基の炭素数が1～22であるアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～22であるメタアクリル酸アルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～22であるビニルアルキルエーテル、ビニルアルコール、不飽和ニトリル化合物、不飽和アミノ化合物、アルキル基の炭素数が1～9であるマレイン酸ジアルキルエステル、アルキル基の炭素数が1～8であるアリルアルキルエーテル、ジエン化合物、無水マレイン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタアクリル酸及び酢酸ビニルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第2～21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

23. (a-3) ビニル系单量体がスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸アリル、酢酸ビニル及びアクリロニトリルからなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第22項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

24. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1) 成分100重量部、(a-2) 成分0.1～30重量部、及び(a-4) 成分を(a-2) 成分100重量部に対して0.001～10重量部含有した水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2) 成分を(a-1) 成分に含浸せしめ、(a-2) 成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第1、3～21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

25. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1) 成分100重量部、(a-2) 成分0.1～30重量部、及び(a-3) 成分1～500重量部、及び(a-4) 成分を(a-2) 成分と(a-3) 成分の合計100重量部に対して0.001～10重量部含有した水性懸濁液を調製し、該水性懸濁液中の(a-2) 成分および(a-3) 成分を(a-1) 成分に含浸せしめ、(a-2) 成分および(a-3) 成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第2～23項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

26. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1) 成分100重量部、(a-2) 成分0.1～30重量部、及び前記(a-2) 成分100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4) 成分とを溶融混練せしめ、(a-1) 成分に対し(a-2) 成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第1、3～21項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

27. グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の製造方法が、(a-1) 成分100重量部、(a-2) 成分0.1～30重量部、(a-3) 成分1～100重量部、及び前記(a-2) 成分と(a-3) 成分の合計100重量部に対して0.001～10重量部の(a-4) 成分とを溶融混練せしめ、(a-1) 成分に対し(a-2) 成分および(a-3) 成分を重合させることを特徴とする請求の範囲第2～23項記載のグラフト変性ポリオレフィン系樹脂。

28. 請求の範囲第1～27項記載の(A) グラフト変性ポリオレフィン系樹脂1～99重量%と、(B) ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂及びポリカーボネート樹脂からなる群から選ばれる少なくとも1種の熱可塑性樹脂99～1重量%よりなる熱可塑性樹脂組成物。

29. 請求の範囲第28項記載の(D) 熱可塑性樹脂組成物100重量部に対して、(C) 未変性ポリオレフィン系樹脂を1～100重量部配合してなる樹脂組成物。

30. (C) 未変性ポリオレフィン系樹脂が、プロピレン単独重合体、プロピレン-エチレン共重合体、エチレン単独重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求の範囲第29項記載の樹脂組成物。

31. 請求の範囲第28～30項記載の樹脂組成物100重量部に対して、芳香族ビニル系樹脂を1～100重量部配合してなる樹脂組成物。

32. 芳香族ビニル系樹脂が、ゴム質重合体の存在下又は非存在下に、不飽和芳香族化合物、不飽和シアン化合物、及び不飽和カルボン酸エステル化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1種を共重合させた樹脂である請求の範囲第31項記載の樹脂組成物。

33. 請求の範囲第28～32項記載の樹脂組成物100重量部に対して、(E) シリカ、タルク、マイカ、ガラス繊維、中性粘土類、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、炭化珪素繊維、及びチタン酸繊維よりなる群から選ばれる少なくとも1種のフィラーを1～100重量部配合してなる樹脂組成物。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03591

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C08F255/00, 279/00, C08L51/00, 51/04, 23/00, 67/00,  
69/00, 77/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C08F4/60-4/70, 251/00-292/00, C08L51/00-51/10, 23/00-  
23/36, 67/00-67/08, 69/00, 77/00-77/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 59-62613, A (Showa Denko K.K.), April 10, 1984 (10. 04. 84), Claim; page 4, upper right column, 6th line from the bottom to lower left column, 3rd line from the bottom (Family: none)	1 - 33
Y	JP, 1-236214, A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), September 21, 1989 (21. 09. 89), Claim; page 3, upper right column, lines 1 to 8 & EP, 317358, A1	1 - 33
Y	JP, 63-254117, A (Copolymer Rubber & Chemical Corp.), October 20, 1988 (20. 10. 88), Claim & EP, 274744, A1	1 - 33
Y	JP, 3-294317, A (Tonen Corp.), December 25, 1991 (25. 12. 91), Claim & EP, 450982, A2	1 - 33
Y	JP, 3-296533, A (Tonen Corp.),	1 - 33

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  February 12, 1997 (12. 02. 97)	Date of mailing of the international search report  February 25, 1997 (25. 02. 97)
Name and mailing address of the ISA/  Japanese Patent Office  Facsimile No.	Authorized officer  Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03591

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	December 27, 1991 (27. 12. 91), Claim (Family: none)	
Y	JP, 2-45510, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), February 15, 1990 (15. 02. 90), Claim (Family: none)	1 - 33
Y	JP, 3-163088 (The Dow Chemical Co.), July 15, 1991 (15. 07. 91), Claim & EP, 416815, A2	1 - 33
Y	JP, 60-35008, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 128045, A1	1 - 33
Y	JP, 60-35007, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 129368, A1	1 - 33
Y	JP, 60-35006, A (Exxon Research & Engineering Co.), February 22, 1985 (22. 02. 85), Claim & EP, 128046, A1 & US, 4937299, A	1 - 33
Y	JP, 63-280703, A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), November 17, 1988 (17. 11. 88), Claim & EP, 294942, A1 & US, 5126301, A	1 - 33
Y	JP, 58-19309, A (Hoechst AG.), February 4, 1983 (04. 02. 83), Claim & EP, 69951, A1 & US, 4542199, A	1 - 33

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))  
Int. C1' C08F255/00, 279/00, C08L51/00, 51/04, 23/00, 67/00,  
69/00, 77/00

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. C1' C08F4/60-4/70, 251/00-292/00, C08L51/00-51/10,  
23/00-23/36, 67/00-67/08, 69/00, 77/00-77/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 59-62613, A (昭和電工株式会社) 10. 4月. 1984 (10. 0 4. 84), 特許請求の範囲, 第4頁右上欄下から6行目-左下欄下から3行目 (ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 1-236214, A (住友化学工業株式会社) 21. 9月. 1989 (21 . 09. 89), 特許請求の範囲, 第3頁右上欄1行目-8行目 &EP, 317358, A1	1-33
Y	JP, 63-254117, A (コポリマー・ラバー・アンド・ケミカル・コーポレ ーション) 20. 10月. 1988 (20. 10. 88), 特許請求の範囲 &EP, 274744, A1	1-33
Y	JP, 3-294317, A (東燃株式会社) 25. 12月. 1991 (25. 12 . 91), 特許請求の範囲&EP, 450982, A2	1-33
Y	JP, 3-296533, A (東燃株式会社) 27. 12月. 1991 (27. 12 . 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 12. 02. 97	国際調査報告の発送日 25.02.97
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 一色 由美子 印 4 J 7537
	電話番号 03-3581-1101 内線 3458

C(続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 2-45510, A (三井石油化学工業株式会社) 15. 2月. 1990 (15. 02. 90), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33
Y	JP, 3-163088 (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 15. 7月. 1991 (15. 07. 91), 特許請求の範囲&EP, 416815, A2	1-33
Y	JP, 60-35008, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 128045, A1	1-33
Y	JP, 60-35007, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 129368, A1	1-33
Y	JP, 60-35006, A (エクソン・リサーチ・アンド・エンジニアリング・カンパニー) 22. 2月. 1985 (22. 02. 85), 特許請求の範囲 &EP, 128046, A1&US, 4937299, A	1-33
Y	JP, 63-280703, A (三井石油化学工業株式会社) 17. 11月. 1988 (17. 11. 88), 特許請求の範囲&EP, 294942, A1 &US, 5126301, A	1-33
Y	JP, 58-19309, A (ヘキスト・アクチエングゼルシャフト) 4. 2月. 1983 (04. 02. 83), 特許請求の範囲&EP, 69951, A1 &US, 4542199, A	1-33